Diseño de un reactor continuo para la producción de hidrógeno y acetaldehído a partir de etanol en Ecuador

Design of a continuous reactor for the production of hydrogen and acetaldehyde from ethanol in Ecuador

Caterine Donoso-Quimbita ¹, Vladimir Ortiz-Bustamante ², ³, Bolívar Amón-De La Guerra ³, Roberto Herrera-Albarracín ²

Resumen

En este trabajo se analiza la factibilidad de producir dentro del contexto actual del Ecuador hidrógeno a partir de etanol proveniente de biomasa residual, empleando un reactor catalítico continuo e isotermo de lecho fluidizado, que opere a una temperatura constante de 700 K y 1.5 atm de presión, además se ha considerado una conversión máxima del 70 % de acuerdo al análisis de minimización de la Energía de Gibbs. Los estudios cinéticos han determinado que los valores de las constantes cinéticas son función exponencial de la temperatura de operación. Actualmente, la reacción de deshidrogenación del etanol es de alto interés debido a que permite obtener compuestos importantes para la industria petroquímica como el hidrógeno y el acetaldehído, además que la obtención del hidrógeno como un combustible limpio a partir del etanol obtenido por fermentación de biomasa, se considera un proceso ambientalmente amigable. Los resultados obtenidos de la revisión bibliográfica respecto al volumen disponible de biomasa residual en el Ecuador muestran que existe 28.8 millones de t/año de biomasa residual apta para la producción de bio-etanol, lo que indica que sí es factible la implementación de esta tecnología en el país.

Palabras clave: Biomasa, Ecuador, etanol, producción de hidrógeno, reactor de lecho fluidizado.

Abstract

This paper analyzes the feasibility of producing within the current context of Ecuador, from ethanol, from residual biomass, using a continuous catalytic reactor and fluidized bed isotherm, operating at a constant temperature of $700~\rm K$ and $1.5~\rm atm$ of pressure, a maximum conversion of $70~\rm \%$ has also been considered according to the Gibbs Energy minimization

Recibido: 22 de enero 2018, revisión aceptada: 28 de marzo 2018

¹Correspondiente al autor: vladimirortizbustamante@gmail.com

¹ Docente Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE-L.

² Docente de la Universidad Técnica de Cotopaxi.

³ Gobierno Autónomo Descentralizado de Cotopaxi

analysis. Kinetic studies have determined that the values of the kinetic constants are an exponential function of the operating temperature. At present, the dehydrogenation reaction of alcohol is, as a consequence of the fermentation of biomass, the product that allows the obtaining of important compounds for the petrochemical industry such as hydrogen and acetaldehyde, in addition to obtaining hydrogen as a flammable fuel. It is considered an environmentally friendly process. The results obtained from the bibliographic review of the available volume of residual biomass in Ecuador show that there is 28.8 million tons / year of residual biomass suitable for bioethanol production, which indicates that it is feasible to implement this technology in the country.

Keywords: Ethanol, hydrogen production, acetaldehyde, fluidized bed reactor, Ecuador, biomass

Introducción

De acuerdo al desarrollo tecnológico vigente a nivel mundial la producción de H2 puede suceder mediante reformado con vapor del dimetiléter, reformado con vapor de etanol obtenido a partir de la biomasa lignocelulósica y reformado con vapor de bio-oil (Montero, Arteta, Remiro, & Gayubo, 2015).

La producción actual en Ecuador de etanol para uso industrial o etanol anhidro grado carburante, se lo hace a partir de caña de azúcar y corresponde a un volumen anual de 75 millones de litros, capacidad que permite sustituir el 40 % de la demanda nacional de gasolina extra (MIPRO, 2017). Dicha producción se encuentra principalmente a cargo de tres destilerías: Codana, Soderal y Producargo completando un volumen de producción de etanol anhidro de 157000 l/ día, que se suman a la producción de 14000 l/día de etanol artesanal (MIPRO, 2017). Desde el año 2013 se propende a que el uso final de este etanol anhidro sea como aditivo para la comercialización de la gasolina denominada Ecopaís, un biocombustibe, cuya concentración de etanol anhidro es de 5 % en volumen. Actualmente este volumen

de producción cubre el 40 % de la demanda nacional de gasolina extra (MIPRO, 2017).

Se estima que Ecuador estará en capacidad de disponer de 28.8 millones t/año de biomasa, con una producción de etanol de 5327 millones de litros/año. Actualmente el consumo de etanol para bio-combustible es de 2777 millones de litros/año quedando un disponible para otros usos de 2550 millones de litros de etanol/año (García & Matsui, 2013).

La producción de acetaldehído a partir de etanol es una reacción catalítica de deshidrogenación que se realiza sobre catalizadores de plata o cobre, activados con Zn, Co o Cr. En 1994 sólo el 13 % de la capacidad de producción de acetaldehído de Europa Occidental se basaba en este proceso, siendo que la última planta de producción de acetaldehído por este método se cerró en 1983 (Serrano, y otros, 2016). Para el año 2040 se estima que el 37 % de la generación de energía será a partir de recursos renovables (International Energy Agency, 2016), de ahí que la reformación de la biomasa ha ganado un importante interés debido a la demanda de H2 para su uso como combustible y como materia prima en la industria petroquímica y la agroquímica (Mohanty, Pant, & Mittal, 2015). Otra ventaja del reformado del bioetanol que parte de un contenido aproximado del 86 % de H2O, es que al no requerir un alcohol anhidro para la producción de hidrógeno el costo de producción disminuye en un 50 % (Montero, Remiro, Benito, Bilbao, & Gayubo, 2018).

Dentro del mecanismo de reformado, la deshidrogenación del etanol es la reacción de menor velocidad o la más lenta, siendo esta la reacción limitante del mecanismo, tal como lo refiere el estudio con catalizadores Pt-Ni/CeO₂ en el que se propone la deshidrogenación del etanol no como una reacción si no parte de un mecanismo de reacción complejo, que podría expresarse de la siguiente manera (Palma, Castaldo, Ciambelli, & Iaquqniello, 2014):

Deshidrogenación del etanol

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$$

 $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$ (1)

Descomposición del etanol

$$C_2H_5OH \to H_2 + CO + CH_4$$

 $C_2H_5OH \to H_2 + CO + CH_4$ (2)

Descomposición del acetaldehído

$$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$$

 $C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$ (3)

Reformado del acetaldehído

$$\begin{array}{cccc} C_2H_4O + H_2O \rightarrow 2CO + & 3H_2 \\ C_2H_4O + H_2O \rightarrow 2CO + & 3H_2 \end{array} \eqno(4)$$

Reacción de Water Gas Shift

$$\begin{array}{c} CO + \ H_2O \rightarrow H_2 + \ CO_2 \\ CO + \ H_2O \rightarrow H_2 + \ CO_2 \end{array}$$

Metanación de CO,

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (6)

Para el reformado con vapor de etanol es factible utilizar metales nobles como catalizadores, sin embargo también se puede trabajar con Ni y Co que son mucho más económicos. Para obtener elevadas conversiones y rendimientos de H₂ se debe operar a temperaturas entre los 450 °C a 700 °C (Montero, Arteta, Remiro, & Gayubo, 2015).

Para este tipo de mecanismo es conveniente trabajar en un reactor de lecho fluidizado, ya que a más de garantizar homogeneidad en la temperatura, tiene buenas perspectivas para su escalamiento (Montero, Remiro, Benito, Bilbao, & Gayubo, 2018).

Metodología Condiciones de operación del reactor

La producción de hidrógeno a partir del reformado del etanol proveniente de la biomasa residual, es un mecanismo de reacción complejo de tipo endotérmico, lento y heterogéneo, donde la fase sólida corresponde al catalizador, mientras que la fase gaseosa está constituida por los reactivos y productos, por lo tanto el reactor más adecuado para esta reacción es un reactor catalítico isotermo continuo de lecho fluidizado. Una de las principales ventajas de trabajar con un reactor de lecho fluidizado es que se mantiene una distribución homogénea de la temperatura y se minimiza la desactivación del catalizador por deposición de coque.

(5) A pesar de lo complejo que resulta el mecanismo de reacción para la obtención del hidrógeno a partir del reformado del etanol, se considera a la (Eq. 1) como la reacción limitante o lenta, que domina el mecanismo

de reacción, por tanto la velocidad de reacción y el dimensionamiento del reactor se lo hacen respecto a la misma:

Experimentalmente se ha determinado que la velocidad de reacción está definida por la desaparición del etanol de acuerdo con la (Eq. 7):

$$\begin{split} -\gamma_{C_2H_5OH} &= k_1 C_{C_2H_5OH} - k_2 C_{C_2H_4O} C_{H_2} \\ -\gamma_{C_2H_5OH} &= k_1 C_{C_2H_5OH} - k_2 C_{C_2H_4O} C_{H_2} \\ (7) \end{split}$$

De acuerdo con el estudio de la minimización de la Energía de Gibbs se ha estimado que la conversión máxima que puede alcanzar la reacción a esas condiciones es el 70 %. Además estudios cinéticos han determinado que los valores de las constantes cinéticas son:

$$k_1 = 10^8 e^{-10000/T}$$
 $k_1 = 10^8 e^{-10000/T}$ (8)

$$k_2 = 10^8 e^{-8000/T}$$
 $k_2 = 10^8 e^{-8000/T}$ (
 $m^3 K mol^{-1} s^{-1} m^3 K mol^{-1} s^{-1}$) (9)

Donde la temperatura para las dos constantes se encuentra expresada en (K).

Dimensionamiento del reactor CSTR

En la Figura 1 se muestra un reactor de mezcla perfecta CSTR de lecho fluidizado con un pre-calentador para incrementar la temperatura de la alimentación. En el presente estudio se considera este tipo de reactor como el más adecuado para la reacción de reformado del etanol para la producción de hidrógeno, considerando como principal ventaja la distribución homogénea de la temperatura y la minimización de la desactivación del catalizador por deposición de coque, sin embargo con la finalidad de simplificar los cálculos el modelado del reactor considera un reactor continuo de mezcla perfecta CSTR de lecho fijo.

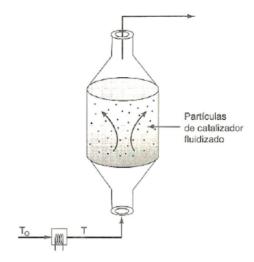


Figura 1. Reactor CSTR con pre-calentador para aumentar la temperatura de alimentación.

Fuente: FOGLER Scott

Para determinar el peso del catalizador necesario para alcanzar la conversión del 70 % de hidrógeno en un reactor de lecho fluidizado, se considera la misma cantidad de catalizador necesario para trabajar con un reactor de lecho fijo bajo las mismas condiciones de operación. Luego se corrige con la densidad volumétrica en el reactor fluidizado, la misma que puede tomar el valor de 0.775 g/cm3 (Carrera & Medina, 2015).

Por lo tanto la ecuación de diseño para un reactor de lecho fijo queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{dF_{\tau}}{dW} = \gamma'_{\tau} \frac{dF_{\tau}}{dW} = \gamma'_{\tau} \tag{10}$$

Al expresar la Eq. (10) como una función de la conversión y del flujo de alimentación inicial se obtiene:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{-\gamma'_{\tau}}{F_{\tau 0}} \frac{dX}{dW} = \frac{-\gamma'_{\tau}}{F_{\tau 0}}$$
(1)

Donde se observa que el peso del catalizador es una función de la conversión y de la velocidad de reacción obtenida anteriormente:

$$W = \frac{F_{\tau o}X}{-\gamma'_{\tau}}W = \frac{F_{\tau o}X}{-\gamma'_{\tau}} \tag{12}$$

Una vez determinado el peso del catalizador se determina la expansión del catalizador en el lecho fluidizado conociendo su densidad volumétrica. La velocidad de fluidización depende del diámetro de la partícula del catalizador.

La expansión del catalizador en el lecho fluidizado permitirá determinar el volumen del reactor (Fogler, 2008):

$$V = \frac{W_{catalizador}}{\rho_{catalizador}}$$

$$V = \frac{W_{catalizador}}{\rho_{catalizador}}$$
(13)

Donde:

V: volumen del reactor (m3)

W: peso del catalizador (kg)

ρ: densidad volumétrica del catalizador

Para determinar el diámetro y la altura de un reactor catalítico de lecho fluidizado se puede considerar la ecuación Eq. (14) y una caída dentro del reactor de 5 atm (Fogler, 2008).

$$\frac{\Delta P}{h} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u * \mu}{dp^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)u}{dp^3}$$
(14)

Donde,

 $\Delta P = caída de presión [Pa]$

h = altura de la cama [m]

 $\mu = viscosidad del fluido [Pa*s]$

 $\rho f = densidad del fluido [kg/m3]$

 ϵ = fracción de vacío del lecho [adimensional]

u = velocidad del fluido [m/s]

dp = diámetro de la partícula [m]

Mientras que el diámetro del lecho fluidizado se determinará por diferencia del volumen total una vez que se haya agregado un factor de seguridad de 15 %.

$$V_{real} = 1,15V$$
 $V_{real} = 1,15V$ (15)

Para el cálculo del diámetro del lecho fluidizado se utiliza la Eq. (16).

$$Dc = \sqrt[3]{\frac{V_{real}}{\pi}}Dc = \sqrt{\frac{4V_{real}}{\pi * h_c}}$$
 (16)

Factibilidad de implementación de la reformación de bio-etanol para la producción de hidrógeno

El estudio de factibilidad se apoyará en las proyecciones y resultados proporcionados por la revisión bibliográfica realizada, y en las expectativas de la matriz productiva del Ecuador para producir etanol a partir de biomasa residual.

La estimación del precio de venta de hidrógeno y la contribución de diferentes componentes del costo se evaluarán comparando con el

modelo obtenido para una conversión del 90 % de H2, asumiendo una relación molar etanol/vapor de agua de 1:10. El consumo de gas natural utilizado para el reformado y el pre-calentador de la alimentación constituye una contribución variable al precio del H2, siendo su costo aproximado \$ 0.34 / Nm3, además el autor incluye \$ 0.08 / kWh para servicios públicos. Entre los parámetros investigados a través de los análisis de sensibilidad que realiza el autor, el costo de la materia prima, el costo del catalizador y el rendimiento catalítico son factores clave que determinan el precio final de venta del hidrógeno.

Adicionalmente considera que para un volumen de producción de hidrógeno de 150000 kg/día el precio de venta es de \$2.69/kg, mientras que el precio de venta para una escala de producción menor de 1500 kg H2/día es de \$4.27/kg (Song & Ozkan, 2010).

Resultados y discusión

Dimensionamiento del reactor de flujo continuo

Cálculo del volumen del reactor

Para el cálculo del volumen teórico del reactor se consideró el modelo de un reactor CSTR y como volumen de alimentación la disponibilidad de etanol a partir de biomasa (García & Matsui, 2013), la cual al expresarla como flujo molar (F_{Ao}) corresponde a 569662.001 mol/h. El etanol procedente de la fermentación de biomasa presenta una concentración promedio en volumen de etanol del 14 % (Montero, Remiro, Benito, Bilbao, & Gayubo, 2018). Para el cálculo del volumen real del reactor se consideró un factor de diseño del 15 %, el cual contempla

posibles variaciones en el incremento de la disponibilidad de etanol proveniente de la biomasa

El cálculo del volumen del reactor inicia cuando se conoce la velocidad de la reacción, en este caso seleccionamos la reacción limitante del mecanismo de reformado y las constantes cinéticas mencionadas, como función de la temperatura.

La velocidad tiene un comportamiento exponencial al depender de la temperatura, como se muestra en la Figura 2, la ecuación que mejor describe este fenómeno con un coeficiente de determinación de R²: 0.9922 y que se corresponde la Eq. (7) es:

$$-\gamma_A = 2 * 10^{-5} e^{0.0213 * T}$$
(17)

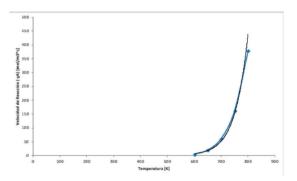


Figura 2. Velocidad de reacción para el reformado de etanol como función de la temperatura

En referencia a la Figura 2 se observa que conforme incrementa la temperatura de operación del reactor también incrementa la velocidad de reacción de manera exponencial, sin embargo para valores superiores a los 700 K, el comportamiento del reactor va perdiendo esta tendencia, por tanto no es conveniente sobrepasar esta temperatura técnicamente, además que se debe considerar

el costo que representa incrementar en 100 grados la temperatura para la reacción de reformado.

Por tanto, definida la velocidad de reacción a una temperatura de 700 K se puede considerar por simplicidad de diseño un reactor de tipo CSTR, el mismo que operará isotérmicamente. El volumen de un reactor CSTR se determina mediante la Eq. (18).

$$V = \frac{F_{Ao} * x}{-\gamma_A} \tag{18}$$

La Figura 3 permite identificar de mejor manera que el incremento de la temperatura genera una mayor velocidad de reacción, la cual permite que los productos se obtengan en un menor tiempo de residencia y por consiguiente que el volumen del reactor necesario disminuya.

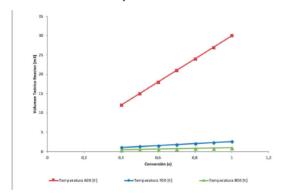


Figura 3. Volumen de un reactor CSTR como función de

En referencia a la Figura 3, una temperatura de 600 K para una conversión del 70 % requiere un volumen de reactor superior a los 20 m3, sin embargo al comparar con el volumen de reactor teórico a 700 K se observa que el volumen requerido disminuye a 1.8 m3, lo que representa una optimización técnica y económica del proceso, ya que un menor volumen de reactor permitirá alcanzar la misma conversión del 70 %. Se descarta un análisis a 800 K debido a que anteriormente se demostró que ha esta temperatura el

costo de producción incrementa y su comportamiento tiende a alejarse del ideal en cuanto a la velocidad de reacción.

Es conveniente determinar el peso de catalizador que se va a fluidizar dentro del reactor, para ello se considerará la Eq. (10), la misma que relaciona el contenido de catalizador dentro del reactor como una función de la conversión que sufre el flujo de alimentación del reactivo respecto a la velocidad de reformado. De manera homóloga a la determinación del volumen del reactor bajo la consideración de un CSTR, el peso de catalizador considerando un lecho fijo puede calcularse si se estima una densidad de 775 g/m3 (Carrera & Medina, 2015).

De acuerdo a la metodología propuesta la Eq. (13) permite determinar el peso de catalizador una vez conocida la densidad, siendo el valor calculado 1398.54 kg.

En la tabla 1 se ha consolidado los parámetros necesarios durante el cálculo del volumen teórico y real del reactor, además de los parámetros necesarios para el cálculo del peso del catalizador.

Tabla 1. Parámetros considerados para el cálculo del volumen del reactor

PARÁMERO	VALOR	DIMENSIÓN
Alimentación (F _{A0})	4069	kmol/h
Pureza alimentación (x_{Ao})	0.14	Fracción mol
Constante Rx adelante (k1)	62.49	s ⁻¹
Constante Rx atrás (k2)	1.09	m³/mol*s
Temperatura operación (T)	700	K
Velocidad de reacción $(-\gamma_A)$	61.38	mol/m³*s
Conversión (x)	0.7	Fracción mol
Factor de diseño	0.15	Adimensional
Densidad catalizador (kg/m³)	775	kg/m³

La revisión bibliográfica realizada permitió determinar los parámetros de mayor influencia en el cálculo del volumen teórico del reactor, tal y como se muestra en la Tabla 1, siendo la temperatura de operación la variable independiente de mayor peso, debido a que influye sobre las constantes de la reacción reversible, hacia adelante y hacia atrás, además de la relación exponencial que tiene con la velocidad de reacción, se observa también que la temperatura de operación es inversamente proporcional al volumen del reactor de tipo CSTR, quedando con esto demostrada la fuerte dependencia que tiene el dimensionamiento de un reactor respecto a la temperatura de operación. Otro parámetro a considerar es el flujo de reactivo puro que se convirtió respecto al alimentado, esto se determina mediante el producto entre el flujo de alimentación del reactivo puro A (FAO) y la fracción molar de conversión x, para nuestro caso de estudio se ha evaluado que la conversión del 70 % permite manejar un volumen de reactor adecuado a nivel industrial.

Los resultados obtenidos del cálculo del volumen teórico y real del reactor, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Volumen del reactor

RESULTADO	VALOR	DIMENSIÓN
Volumen teórico (V)	1.80	m ³
Volumen real (V_R)	2.00	m^3

En referencia a la Tabla 2, se puede observar que los parámetro considerados anteriormente arrojan un volumen de reactor teórico de 1.8 m3, sin embargo un factor de diseño del 15 % que contempla posibles

incrementos en el volumen de producción de bio-etanol sugiere un volumen de reactor real de 2 m3. La literatura reporta para un caso de escalamiento de un reactor empleado en la producción de hidrógeno, un volumen de 1000 litros (Cercado, Hernández, & Rivero Martínez, 2017), lo que significa que para el caso de estudio, al fluidizar el catalizador su peso disminuye a 930 kg, entonces recalculando el flujo de alimentación que podrá reformarse en el reactor de 2 m³ de capacidad, se obtiene una alimentación de 378.81 kmol/h de bio-etanol puro.

Velocidad de fluidización

La fluidización de un lecho comienza cuando el peso de las partículas del catalizador presente en el reactor se equilibra con la fuerza de arrastre del gas en movimiento, en este caso el gas que se utiliza para fluidizar las partículas es vapor de etanol a la temperatura de operación del reactor, 700 K, por tanto la densidad del fluido a estas condiciones es de 0.3008 kg/m3 (Green & Perry, 2008). Entre las consideraciones de diseño que permitirán determinar la velocidad de fluidización, está el considerar un área constante, que las partículas del catalizador son esféricas y presentan un diámetro de 150 μm, que la porosidad en el lecho fijo es del 40 % (Marcelo, Bizzo, & García, 2017).

Con las consideraciones anteriores la velocidad de fluidización se determina según la Eq. (19) (Vian & Ocón, 1957).

$$u_c = 0.756 \sqrt{\frac{\rho_s - \rho}{\rho}} g \varepsilon^3 D_p$$
 (19)

Siendo la velocidad calculada para el reactor de estudio:

$$u_c = 1.18 \ m/s$$

por los autores Ángel Vian y Joaquín Ocón (Vian & Ocón, 1957), que consideran un fluido en régimen laminar cuando el número de Reynolds es inferior a 10, por ello es necesario emplear la Eq. (19) que describe el comportamiento de un lecho bajo las características de turbulencia. La turbulencia beneficia a la interacción entre el bio-etanol y la superficie de los poros del catalizador, permitiendo aprovechar al máximo los sitios activos para que suceda la reacción de reformado.

Cálculo del diámetro y altura del reactor

Para el dimensionamiento del reactor empleado en el reformado del bio-etanol, es necesario determinar el diámetro y la altura del mismo, para ello se toma como base de cálculo el volumen real del reactor determinado anteriormente, 2 m3, y una relación entre el diámetro y la altura de 1:4 (Suleiman, y otros, 2013), aplicando la ecuación que describe geométricamente el volumen de un cilindro tenemos la Eq. (16) que describe el diámetro del reactor como una función del volumen.

Tabla 3. Dimensionamiento del reactor

PARÁMERO	VALOR	DIMENSIÓN
Diámetro (Dc)	0.86	m
Altura (hc)	3.44	m

En referencia a la Tabla 3, se observa que los resultados obtenidos guardan coherencia con el modelo propuesto por Herry Purna (Purnama, 2003), quien considera una relación entre el diámetro y la altura de 1:5 muy cercana al valor estimado para este caso de estudio, con lo cual queda definido el dimensionamiento del reactor a escala industrial, derivándose como resultado un tiempo de residencia dentro del reactor de 2.91 s.

Condiciones óptimas de operación del reactor

Las condiciones de operación del reactor de reformado de bio-etanol se determinaron en función de la optimización de la producción de hidrógeno, mientras que al acetaldehído se lo consideró como un producto intermedio de la reacción. Con estas consideraciones se fijó una presión de operación de 1.5 atm y una temperatura de 700 K. Debido a que la temperatura de operación del reactor catalítico es alta, requiere en su interior un revestimiento de material refractario. Adicionalmente para elevar la temperatura de alimentación del etanol al reactor se colocará como equipo complementario un pre-calentador.

Según la literatura, las condiciones de operación óptimas para el reformado catalítico del etanol con vapor de agua, en un reactor de lecho fluidizado son: temperatura entre 500 °C y 650 °C; relación molar vapor y etanol entre 3 y 9; tiempo espacio entre 0.02 y 0.35 $g_{catalizador}h/g_{EtOH}$; presión total 1.4 bar y una presión parcial de etanol de 0.08 bar (Montero, Remiro, Benito, Bilbao, & Gayubo, 2018). De manera general estos valores se aproximan a los obtenidos para nuestro caso de estudio, sin embargo el autor admite temperaturas de operación de 500 °C debido a que también considera como parámetro de diseño la estabilidad del catalizador, característica que no fue considerada para este caso. Las temperaturas de operación inferiores, permiten incrementar su estabilidad y por tanto el tiempo de duración de las corridas, por ejemplo, una conversión a hidrógeno del 82 %, con 200 h de exposición a vapor, requiere una temperatura de operación de 600°C.

El reactor de lecho fluidizado no presenta mecanismos físicos para la agitación debido a que los fenómenos de transferencia de masa y temperatura se ven homogenizados gracias al flujo de alimentación del vapor de etanol en fase gaseosa y por el movimiento que este entrega al catalizador gracias la velocidad de fluidización con la que atraviesa el lecho.

Para el diseño mecánico, diversos autores recomiendan el uso de la normativa técnica de la American Society of Mechanical Engineers (ASME) para cálculo de espesor de planchas y tuberías (Abdelgawad, 2013).

Factibilidad de implementación de la reformación de bio-etanol para la producción de hidrógeno

El análisis del costo de producción y su posterior precio de venta, exige primero definir la producción de hidrógeno, para el presente caso de estudio se ha considerado una alimentación de 4069 kmol/h de bioetanol puro para el reformado, la conversión con la que trabaja este reactor es del 70 %, por tanto la producción de hidrógeno es de 2848.3 kmol/h, distribuidos en 11 reactores de 2 m³ de capacidad cada uno.

Considerando que la planta de reformado opere las 24 horas, su flujo de producción diario de hidrógeno es de 136718.4 kg, con lo cual su precio de venta aproximado corresponde a \$2.69/kg (Song & Ozkan, 2010).

A continuación se presenta un resumen del costo de producción estimado con base en el análisis económico propuesto en la metodología:

Tabla 4. Análisis económico del costo de producción en Ecuador

PARÁMETRO	COSTO	DIMENSIÓN
Etanol	0.29	\$/kg
Catalizador	0.34	\$/kg
Stock de materias primas	1.80	\$/kg
Otros	0.41	\$/kg
TOTAL	2.84	\$/kg

En referencia a la Tabla 4 se observa que el costo de producción de hidrógeno a partir del reformado de bio-etanol, es superior al precio de importación de gasolina extra al país, \$1.22/kg. Sin embargo se debe considerar que el caso base de estudio fue analizado bajo un porcentaje de conversión del 70 %, siendo la optimización de estos factores la clave para determinar su factibilidad de implementación.

Conclusiones

El dimensionamiento del reactor de reformado de bio-etanol permitió determinar un volumen real de 2m³, necesarios para procesar un estimado de 378.81 kmol/h de bio-etanol. Por tanto la oferta de bio-etanol se verá cubierta con la implementación de 11 reactores de similares características que en conjunto puedan cubrir una proyección de producción de 4069 kmol/h de bio-etanol a partir de la fermentación de biomasa.

La optimización de las condiciones de operación críticas, 70°C y 1.5 atm de presión, permitirá elevar el porcentaje de conversión de bio-etanol sobre el 70 %, de tal modo que los costos de producción de hidrógeno y acetaldehído disminuirán, permitiéndole competir en el mercado energético con productos que actualmente el país importa como la gasolina.

El análisis de costos permitió identificar un comportamiento inversamente proporcional entre el volumen de producción de hidrógeno y el precio de comercialización, es decir la producción de valores superiores a los 150000 kg/día de hidrógeno da competitividad en el mercado, este es el caso de Ecuador. La producción diaria de 136718.4 kg, generará un precio de venta aproximado de \$2.69/kg.

La factibilidad económica de implementar la tecnología de reformado de bio-etanol para la obtención de hidrógeno se encuentra restringida, si se compara con el precio actual de importación de gasolina extra al país, sin embargo los beneficios ambientales como la eliminación de emisiones derivadas de los SO_x y NO_x serán resueltos con la implementación de plantas industriales de reformado de bio-etanol.

Literatura citada

- Abdelgawad, B. (2013). Design of a gas-solid fluidized bed reactor at high temperature and high pressure. Montréal: N/A.
- Carrera, H., & Medina, J. (2015). Evaluación y caracterización del catalizador del proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC). *Procesos y Energía*, 1(2), 43-50.
- Cercado, B., Hernández, S., & Rivero Martínez, E. (2017). Avances en el escalamiento de reactores bioelectroquímicos para la producción de bioelectrohidrógeno. Congreso Internacional de Energía CIE 2017.
- Fogler, S. (2008). Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. México: Pearson.
- García, J. C., & Matsui, T. (2013). A Nationalwide Planning of Agro-residue Utility for Bioethanol Production and Power Generation in Ecuador. *Energy Procedia*, 34, 57-63.
- Green, D. W., & Perry, R. H. (2008). *Perry's Chemical Engineers 'Handbook*. México: McGraw-Hill.
- International Energy Agency. (2016). World energy outlook.
- Marcelo, D., Bizzo, W., & García, R.
 (2017). Cálculo de las velocidades
 de fluidización y caída de presión en gasificador de lecho fluidizado burbujeante.

- 15th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Global Partnerships for Development and Engineering Education".
- MIPRO. (19 de mayo de 2017). Compromiso público-privado para mantener y desarrollar programa Ecopaís.
- Mohanty, P., Pant, K., & Mittal, R. (2015). Hydrogen generation from biomass materials: challenges and opportunities. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 4(2), 139-155.
- Montero, C., Arteta, L., Remiro, A., & Gayubo, A. (2015). Catalizadores para la obtención de hidrógeno mediante reformado con vapor de compuestos oxigenados derivados de biomasa. *Procesos y Energía*, vol 1, N°2, 1(2), 13-33.
- Montero, C., Remiro, A., Benito, P. L., Bilbao, J., & Gayubo, A. (2018). Optimum operating conditions in ethanol steam reforming over a Ni/La2O3-αAl2O3 catalyst in a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology, 169*, 207-216.
- Palma, V., Castaldo, F., Ciambelli, P., & Iaquqniello, G. (2014). CeO2-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H2 production via ethanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental, 145*, 73-84.
- Purnama, H. (2003). Catalytic Study of Copper based Catalysts for Steam Reforming of Methanol. Berlin: N/A.
- Serrano, M., Hernández, A., Haeffner, J., Reyes, C., Buscio, V., Solé, A., & Martínez, E. (14 de 06 de 2016). Planta de Producción de Acetaldehído.
- Song, H., & Ozkan, U. S. (2010). Economic analysis of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: Sensitivity analyses and cost estimations. *Hydrogen Energy*, 35(1), 127-134.
- Suleiman, Y., Ibrahim, H., Anyakora, N. V., Mohammed, F., Abubakar, A., Aderemi, B. O., & Okonkwo, P. C. (2013). Design and fabrication of fluidized-bed reactor. *International Journal of Engineering and Computer Science*, 2, 1595-1605.
- Vian, Á., & Ocón, J. (1957). Elementos de Ingeniería Química: Operaciones Básicas. Madrid: Aguilar.

